

新型环氧树脂泡沫塑料制备及其性能研究

王宝春 郑 威 袁秀梅 王小兵 孔令美 刘丽慧 齐燕燕

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 采用两步法制备环氧(EP)树脂泡沫塑料,并对其结构和性能进行了表征。结果表明,EP固化完全,观察不到 827 cm^{-1} 处环氧基的特征峰。所得的 EP 泡沫塑料为闭孔结构,泡孔均匀,密度最低可达 0.14 g/cm^3 ,玻璃化转变温度为 107°C ,起始分解温度为 352.5°C 。

关键词 环氧树脂 泡沫塑料 制备 性能

环氧(EP)树脂泡沫塑料具有力学性能好、耐水性及耐化学药品性能优异、热稳定性高等特点^[1-2],可用于特殊场合的保温隔热材料、轻质高强复合夹芯板和电工绝缘材料等,弥补了传统保温材料防火性能差、污染环境及适用范围窄等缺陷,在建筑、交通、工业及国防等领域具有广阔的应用前景^[3]。目前,所能查到的 EP 泡沫塑料供应商只有 Hysol 和 Sicomin 两家公司,国内外对 EP 泡沫塑料的报道多集中于中高密度 EP 泡沫塑料,E. M. Russick 等^[4]利用混合树脂及复合固化剂制备出密度在 $0.16\sim 0.39\text{ g/cm}^3$ 的 EP 泡沫塑料,而国内对于密度在 $0.1\sim 0.2\text{ g/cm}^3$ 的 EP 泡沫塑料尚未见有报道。

笔者以双酚 A 型 EP 为基体,采用预聚工艺制备了 EP 泡沫塑料,对其微观结构、力学性能等进行了表征和分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型 EP: 蓝星新材料无锡树脂厂;

二氨基二苯基甲烷(DDM): 深圳市东方富地贸易有限公司;

4,4'-氧代双苯基磺酰肼(OBSH): 上海森贸工贸有限公司;

乳化剂: OP-10, 天津市光复精细化工研究所。

1.2 主要设备、仪器

烘箱: ZB101 型, 淄博仪表厂;

差示扫描量热(DSC)仪: NETZSCH-DSC204 型, 德国耐驰公司;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200 型, 荷兰 FEI 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Magna-750 型, 美国 Nicolet 公司;

动态材料试验机: Model 8032 型, 英国 Instron 公司。

1.3 试样制备

将 EP 与 DDM 按一定比例加热混合均匀,放入烘箱中在设定温度下预聚 20 min。将发泡剂 OBSH 及其它助剂配成稳定的混合溶液,在预聚反应完成后连同聚酰胺固化剂一起加入预聚树脂体系中混合均匀,倒入模具中进行发泡。在设定温度下发泡 10 min,发泡完成后,放在室温下冷却,然后制成标准试样。

1.4 性能测试

利用 FTIR 对试样的结构进行分析;

利用 SEM 对试样的微观结构进行观察和拍照;

利用 DSC 仪测定试样的玻璃化转变温度(T_g)和分解温度;

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试,试样尺寸为 $50\text{ mm}\times 55\text{ mm}\times 17\text{ mm}$,加载速度为 2 mm/min ,取试样变形量 10% 时的测试值;

剪切强度按 GB/T 1455-2005 测试;

弯曲性能按 GB/T 8812-1988 测试。

2 结果与讨论

2.1 制备方法的选择

制备 EP 泡沫塑料的方法按反应过程可分为两类,即一步法和两步法,其中两步法由预聚和发泡固化两个过程组成。试验发现,由于反应初期 EP 树脂粘度低,泡孔壁膜强度也很低,采用一步法形成的泡孔结构不稳定,容易破裂、倒塌或形成大孔洞。另外,一步法制备过程中放热反应产生的大量热量不易散发,容易造成爆聚、焦烧^[5]。而两步法可以很好地解决这个问题。在预聚过程中,树脂体系经过链增长、支化和部分交联达到一定的固化度、粘度,足以支撑发泡固化过程中所产生的气泡。在发泡固化过程中,发泡剂分解产生气体,泡孔均匀长大、不

破裂。预聚反应使体系散发掉部分反应热,可以减少发泡固化过程中的热量集中,避免烧焦,使反应更加平稳而形成均匀、稳定的泡孔结构。由两步法制得的 EP 泡沫塑料如图 1 所示。



图 1 两步法制得的 EP 泡沫塑料

2.2 FTIR 分析

图 2 为 120℃下热处理 2 h 后的 EP 泡沫塑料的 FTIR 谱图。

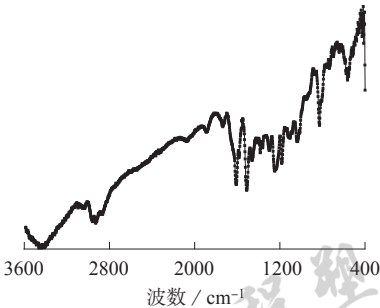


图 2 EP 泡沫塑料的 FTIR 谱图

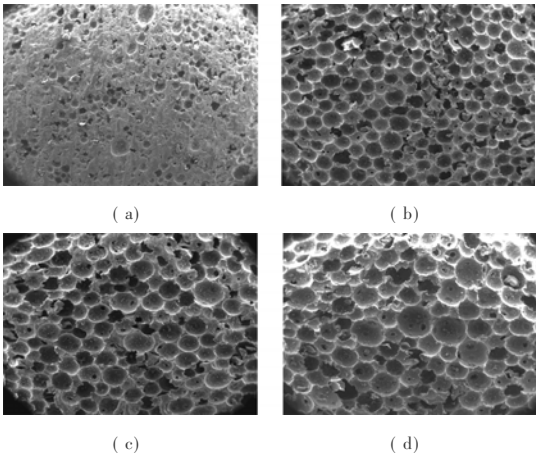
由图 2 可以看出, 827 cm^{-1} 处为双酚 A 型 EP 中对位取代苯环的特征吸收峰, 1247 cm^{-1} 处为苯醚的特征吸收峰, 1033 cm^{-1} 处为脂肪醚的吸收峰。可以发现, 910 ~917 cm^{-1} 处环氧基的吸收峰已消失, 说明 EP 中的环氧基团已经完全反应, 整个体系固化完全。

2.3 微观形貌

利用 SEM 对不同密度的 EP 泡沫塑料微观形貌进行观察, 如图 3 所示。从图 3 可以看到, EP 泡沫塑料泡孔为闭孔结构, 泡孔之间均有泡壁相隔, 泡孔大部分为圆形且堆积紧密, 几乎没有泡孔贯穿现象。随着 EP 泡沫塑料密度的增加, 泡沫塑料泡孔孔径变小。泡沫塑料密度为 0.15 g/cm^3 时, 泡孔孔径较大, 在 0.5 mm 左右; 密度为 0.18 g/cm^3 时, 泡孔孔径在 0.35 mm 左右; 密度为 0.28 g/cm^3 时, 泡沫泡孔较小, 且泡孔在 EP 基体中分布不均匀, 并且泡孔大小也不均匀。

2.4 泡沫塑料的性能

测试表明, 制备的 EP 泡沫塑料密度均低于 0.3 g/cm^3 , 且密度最低可以达到 0.14 g/cm^3 , 比传统的聚氨酯(PUR) 泡沫塑料(0.4 ~0.8 g/cm^3)、酚醛(PF) 泡沫塑料(0.6 ~1.0 g/cm^3) 的密度低。



密度: a—0.28 g/cm^3 ; b—0.18 g/cm^3 ;
c—0.16 g/cm^3 ; d—0.15 g/cm^3

图 3 不同密度的 EP 泡沫塑料的 SEM 照片

不同密度的 EP 泡沫塑料的力学性能如表 1 所示。

表 1 不同密度的 EP 泡沫塑料的力学性能

试样编号	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	压缩强度 / MPa	剪切强度 / MPa	弯曲断裂负荷 / N
A	0.14	0.81	0.76	85
B	0.16	2.10	0.82	135
C	0.18	2.30	0.85	150

由表 1 可知, 随着密度的增加, 泡沫塑料的压缩强度、剪切强度、弯曲断裂负荷均出现增大的趋势。当密度为 0.16 g/cm^3 时, 泡沫的综合性能最好。

图 4、图 5 为 EP 泡沫塑料的 DSC 曲线和热重 (TG) 曲线。

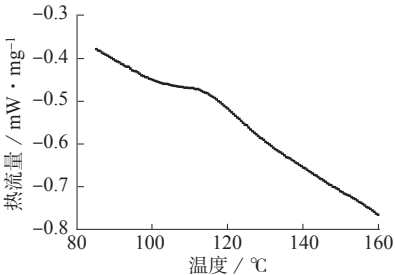


图 4 EP 泡沫塑料的 DSC 曲线

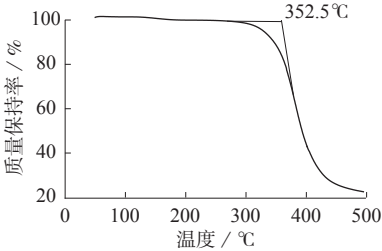


图 5 EP 泡沫塑料的 TG 曲线

由图 4 可以看出, EP 泡沫塑料在 107℃开始出现一小段吸热峰, 此温度即是泡沫塑料的 T_g 。由图

5 可以看出,泡沫塑料的分解温度为 352.5℃,具有良好的耐热性能。

3 结论

两步法制得 EP 泡沫塑料。FTIR 表明,在此工艺条件下,EP 泡沫固化反应完全。SEM 表明,当 EP 泡沫塑料的密度小于 0.20 g/cm³ 时,泡沫具有更均匀的泡孔结构,当密度为 0.28 g/cm³ 时,泡孔在 EP 基体中分布不均匀,并且泡孔大小也不均匀。性能测试表明,制备的 EP 泡沫塑料具有良好的耐热性能及较好的力学性能,具有较好的应用前景。

参考文献

[1] 钱志屏. 泡沫塑料[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998: 25-35.

[2] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 235-243.

[3] Stefani P M, Barchi A T, Sabugal J, et al. Characterization of epoxy foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 2992-2996.

[4] Russick E M, Peter B R. Epoxy foams using multiple resins and curing agents: US: 6110982[P]. 2000-08-29.

[5] 张晓艳, 王景鹤, 范召东. 电器灌封用环氧泡沫塑料制备工艺研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(10): 186-189.

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW EPOXY FOAM PLASTIC

Wang Baochun, Zheng Wei, Yuan Xiumei, Wang Xiaobing, Kong Lingmei, Liu Lihui, Qi Yanyan
(CNGC Institute of 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Epoxy foam plastics were prepared by two-step method, and their structure and properties were characterized. Results showed that the epoxy resin cured completely, and the characteristic peak around 827 cm⁻¹ of epoxy was not observed on FTIR spectrum. The foam plastics had closed cell, and the structure of closed cell was clear. The least density of foams was 0.14 g/cm³. The glass transition temperature and the initial decomposition temperature of foams were observed to be 107℃ and 352.5℃ respectively.

KEYWORDS epoxy resin, foam plastics, preparation, property

BMW 选用玻璃纤维增强聚丙烯制造仪表板

BMW 公司采用北欧化工的 Nepol™ GB215HP, 一款长玻璃纤维增强聚丙烯产品, 用来制造其 7 系轿车仪表板, 仪表板成品能够比传统材料质量降低 20%。Nepol™ GB215HP 型材料具备优良的弯曲性能, 因此能够改进 BMW 汽车的加工工艺并且降低其生产成本。较少的原材料就能实现较高的

强度和刚度, 并且能够使仪表板具有优良的性能。Nepol™ GB215HP 是唯一一款能够与 BMW 公司自动化整体发泡注塑技术相兼容的长纤维增强聚丙烯材料。北欧化工副总裁 Harald Hammer 表示, Nepol™ GB215HP 型长玻璃纤维能够提供优良的力学性能, 在生产过程中易加工, 因此具备较高的生产效率。
(工塑)

鞍 山 君 利 工 程 塑 料 有 限 公 司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001: 2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com
总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com
地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225
电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803